

10/556934



手続補正書
(法第11条の規定による補正)

10/556934 PCT/PTO 14 NOV 2005



特許庁長官 殿

1. 国際出願の表示 PCT/J P 2004/007709

2. 出 願 人

名 称 奥多摩工業株式会社

OKUTAMA KOGYO CO., LTD.

あて名 〒160-0022 日本国東京都新宿区新宿 2 丁目 5 番 5 号

5-5, Shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160-0022 JAPAN

国 籍 日本国 Japan

住 所 日本国 Japan

3. 代 理 人

氏 名 (9985) 弁理士 多田 公子

TADA, Kimiko

あて名 〒100-0013 日本国東京都千代田区霞が関 3 丁目 6 番 1 5 号

グローリアビル 9F

Gloria Building 9F, 6-15, Kasumigaseki

3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0013 JAPAN

4. 補正の対象 明細書及び請求の範囲

5. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁 [0007] の第5行目の「3未満」を「3以上」に補正する。
- (2) 明細書第2頁 [0008] の第2行目の「3未満」を「3以上」に補正する。
- (3) 明細書第4頁 [0014] の第2行目の「3未満」を「3以上」に補正する。
- (4) 請求の範囲第9頁第1項の「3未満である」を「3以上である紡錘状炭酸カルシウムの」に補正する。

6. 添付書類の目録

(1) 明細書第2頁、第4頁及び請求の範囲第9頁

各 1 通

20 Rec'd PCT/PTO 1 6 NOV 2005

特許文献 1 : 特開平 3-124895 号公報

特許文献 2 : 特開平 7-503027 号公報

特許文献 3 : 特開平 3-14696 号公報

[0005] しかし従来技術 1、従来技術 2 では、炭酸カルシウムの製造にペンタノール、カルボキシル含有ポリマーなどの有機物を必要とし、消石灰スラリーに二酸化炭素含有ガスを吹き込み軽質炭酸カルシウムを製造するという一般的な炭酸カルシウム製造装置には適用しにくく、また製造コストも高くなるという問題がある。一方、従来技術 3 の方法では、通常の炭酸カルシウム装置で安定した品質の炭酸カルシウム凝集体を製造することができるが、製造される炭酸カルシウム凝集体は立方体粒子を一次粒子とするものであるため、密度が高く B E T 比表面積が小さいという問題があった。

[0006] そこで本発明は、沈殿法によって製造することができ、紡錘状粒子を一次粒子とし B E T 比表面積、細孔容積の大きい炭酸カルシウム凝集体を提供することを目的とする。また本発明は、上記炭酸カルシウム凝集体を用いることにより嵩高い内填紙を提供することを目的とする。

発明の開示

[0007] 上記従来技術の問題を解決するために、本発明者らは消石灰スラリーに二酸化炭素含有ガスを吹き込み軽質炭酸カルシウムを製造する際の条件について鋭意研究した結果、原料として高濃度消石灰スラリーを用いるとともに、炭酸化反応を 2 段に分けて所定の条件下で進行させることにより、長径 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、短径 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 3 以上の一次粒子が均一にフロック凝集した炭酸カルシウム凝集体が得られること、またこのような形状の炭酸カルシウム凝集体がパルプ繊維に対する分散性が極めて良好であり、また紙の嵩を向上するのに有効であることを見出し、本発明に至ったものである。

[0008] 即ち、本発明の軽質炭酸カルシウムは、長径が $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、短径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ でアスペクト比が 3 以上である一次粒子をフロック凝集させた、二次粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムであって、B E T 比表面積が $8 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5 \sim 3.5 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲のものである。

[0009] また本発明の軽質炭酸カルシウムの製造方法は、4 N 塩酸活性度（3 分値）を 150～

段階の反応では、反応開始温度 30～70℃、好ましくは 50～60℃で上述した比較的高濃度消石灰スラリーに二酸化炭素或いは二酸化炭素含有ガス（以下、まとめて二酸化炭素含有ガスという）を CO₂ 量 1～20l/分、好ましくは 7～12l/分で吹き込み反応させる。二酸化炭素含有ガスとしては、石灰石焼成炉、発電ボイラー、ごみ焼却炉の排ガス等の排ガスを利用することができ、二酸化炭素の含有量が 15%以上のものが好ましい。このように第1段階の反応を、高い消石灰濃度で比較的高い温度で行なうことにより、水酸化カルシウムと二酸化炭素含有ガスとの反応性が高くなり、第1段階において炭酸カルシウム粒子の核が多く発生し、凝集した粒子が生成しやすくなる。第1段階の反応は、炭酸化率が 50～85%になるまで行なう。炭酸化率は、反応液中の水酸化カルシウムの重量と炭酸カルシウムの重量の合計に対する炭酸カルシウムの重量（%）であり、例えば、反応液をサンプリングすることにより第1段階の終了時点を決めることができる。炭酸化率が 50%未満では、凝集体の核の生成が不完全となり凝集体が生成しにくくなる。また炭酸化率 85%を超えると、第2段階における凝集体の結束が弱くなり、製紙工程における分散、塗工、抄紙などのせん断力が加わる工程で凝集体が崩壊しやすくなる。

- [0013] 第1段階の反応が終了した後、その反応液に上述した消石灰スラリーをさらに添加し、二酸化炭素ガスを吹き込み炭酸化反応を終結させる。第2段階の反応開始温度は、55～65℃とし、二酸化炭素ガスの吹き込み量は、7～12 l/分とする。また添加する消石灰スラリーの量は、反応液の 1～20%、好ましくは 3～10%とする。このように第2段階に消石灰スラリーを添加することにより、第1段階で生成した凝集体の核に炭酸カルシウムの結晶が成長し、比較的均一な粒子径で、細孔容積が大きくしかも崩壊しにくいフロック凝集体を生成することができる。

生成した炭酸カルシウム（凝集体）は、必要に応じて分級し、脱水し粉末とする。脱水は遠心脱水、加圧脱水等公知の機械的脱水法を採用することができる。

- [0014] 本発明の製造方法で得られる炭酸カルシウムは、長径が 0.5～3.0 μm、短径が 0.1～1.0 μmでアスペクト比が 3 以上である一次粒子のフロック凝集体であり、二次粒子径は 1～10 μmである。このフロック凝集体は、表面積、細孔容積が大きく、具体的にはBET比表面積が 8～20m²/gで、水銀圧入法による細孔容積が 1.5～3.5cm³/gで

請求の範囲

- [1] (補正後) 長径が $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 、短径が $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ でアスペクト比が 3 以上である紡錘状炭酸カルシウムの一次粒子をフロック凝集させた、二次粒子径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムであって、BET比表面積が $8\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である軽質炭酸カルシウム。
- [2] 4N塩酸活性度(3分値)を150~400mlに調整した生石灰を湿式消化することにより得た、消石灰濃度 $100\sim 400\text{g/l}$ の消石灰スラリーに、二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み炭酸化率 $50\sim 85\%$ まで反応させた後、前記消石灰スラリーを 1~20 容量%添加し、さらに二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み、反応を終結させることを特徴とする軽質炭酸カルシウムの製造方法。
- [3] 請求項2記載の製造方法により製造された軽質炭酸カルシウム。
- [4] BET比表面積が $8\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $1.5\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲である請求項3記載の軽質炭酸カルシウム。
- [5] 請求項1、3、4のいずれか1項記載の軽質炭酸カルシウムを含む製紙内填用填料。
- [6] 請求項5記載の内填用填料を含有する内填紙。
- [7] 請求項5記載の内填用填料を、パルプ原料 100 重量部当たり 5~50 重量部含有する内填紙。